

4 0 30

(54) MOLDED ARTICLE AND MULTI-LAYER FORMED ARTICLE HAVING EXCELLENT MOISTURE-CONDENSATION PREVENTING AND GAS-BARRIER PROPERTIES

(11) 55-102631 (A) (43) 6.8.1980 (19) JP
(21) Appl. No. 54-9311 (22) 29.1.1979
(71) KURARAY K.K. (72) YUKIO OOSEKI(1)
(51) Int. Cl³. C08J7/04//B32B27/16,B32B27/30

PURPOSE: To prepare the title food-packaging sheet having high transparency and capable of permeating moisture to outer atmosphere, by coating one side of a base composed of an ethylene-vinyl alcohol copolymer containing an alcohol-based plasticizer, with a nonionic surface active agent.

CONSTITUTION: The objective multi-layer sheet is prepared by coating one side of (A) an ethylene-vinyl alcohol copolymer resin having an ethylene content of 25~60mol% and a degree of saponification of ≥ 90 mol% and containing 0.5~10wt% of an alcohol-based plasticizer such as glycerine, with 0.01~0.5g/m² (dry basis) of a nonionic surface active agent having an HLB value of 4~15, e.g. glycerine fatty acid ester.

USE: Pacaging of foods such as sausage, fresh noodles, Chinese dumplings, etc.

(54) METHOD FOR MANUFACTURING NON-FOGGING ARTICLE

(11) 55-102632 (A) (43) 6.8.1980 (19) JP
(21) Appl. No. 54-10006 (22) 31.1.1979
(71) NIPPON ITA GLASS K.K.(1) (72) YASUJI OOTSUKA(1)
(51) Int. Cl³. C08J7/04//C03C17/28,C09K3/18

PURPOSE: To obtain a non-fogging product such as a lens of eyeglasses, free from delamination and falling off of the hydrophilic coating layer, by heating and gelling a specific hydrophobic monomer (mixture), in a mold, and copolymerizing a hydrophilic monomer on the gelled surface.

CONSTITUTION: A substrate gel having a surface layer containing ≥ 5 wt% of a hydrophobic component is prepared either by heating and gelling a hydrophobic monomer having plurality of unsaturated groups (e.g. diethylene glycol bisallyl carbonate) or a mixture of hydrophobic monomers containing more than 10wt% of the above monomer in a mold, or applying the semi-gelled above hydrophobic monomer or its mixture to a substrate such as plastic, glass, etc., and heating and gelling the coating layer. A hydrophilic monomer (or its mixture), e.g. methacrylic acid, is applied to the surface of the substrate gel thus prepared, and heated or irradiated with light to copolymerize the hydrophobic monomer and the hydrophilic monomer.

(54) MANUFACTURING OF POLAR POLYMER FILM

(11) 55-102633 (A) (43) 6.8.1980 (19) JP
(21) Appl. No. 54-9526 (22) 30.1.1979
(71) KOGYO GIJUTSUIN (JAPAN) (72) KIYOSHI HAYAKAWA(2)
(51) Int. Cl³. C08J7/18

PURPOSE: To introduce polar groups into a polymer film, and to impart the film with antistaticity and adhesivity, easily, by sublimating a specific sublimable solid monomer such as maleic anhydride to the surface of a non-polar polymer film, irradiating the sublimed monomer with actinic light, and hydrolyzing the layer.

CONSTITUTION: A sublimable solid monomer selected from maleic anhydride, maleic acid imide, and their derivatives, is deposited to the surface of a non-polar polymer film such as polyethylene film, polypropylene film, ethylene-vinyl acetate copolymer film, etc., by e.g. vacuum sublimation, etc. The sublimed layer is irradiated with actinic light such as sun light, ultraviolet light, etc., and if necessary after washing off the unreacted monomer, immersed in e.g. a methanol solution of sodium methylate to effect the hydrolysis of the surface layer.

EFFECT: Complicated devices and operations are not necessary.

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55-102633

⑫ Int. Cl.³
C 08 J 7/18

識別記号

庁内整理番号
7415-4F

⑬ 公開 昭和55年(1980)8月6日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ 極性高分子フィルムの製造方法

名古屋市千種区猫洞通5丁目31番地

⑮ 特 願 昭54-9526

⑯ 発 明 者 山北尋巳

⑰ 出 願 昭54(1979)1月30日

尾張旭市平子町西261番地

⑱ 発 明 者 早川 浄

⑲ 出 願 人 工業技術院長

岐阜市安良田町2丁目10番地

⑳ 指定代理人 工業技術院名古屋工業技術試験

㉑ 発 明 者 川瀬 薫

所長

明 細 書

1. 発明の名称 極性高分子フィルムの製造方法

2. 特許請求の範囲

1 非極性高分子フィルムに、無水マレイン酸、マレイン酸イミド及びその誘導体の中から選ばれた昇華性固体単量体を昇華により吸着させ、活性光で照射したのち、加水分解処理することを特徴とする極性高分子フィルムの製造方法。

2 非極性高分子フィルムが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール又はセルロース誘導体のフィルムである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 活性光が太陽光又は紫外線である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な極性高分子フィルムの製造方法、さらに詳しくいえば、非極性高分子フィルムに簡単な手段で極性基を導入することにより極性高分子フィルムを製造する方法に関するものである。

一般に、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの非極性高分子フィルムは、農業用フィルム、包装用フィルム等として広く使用されているが、その使用目的に応じ帯電防止性、接着性などの特殊な性質や他の化合物との反応性を付与するため、極性高分子フィルムへの変換を必要とする場合がある。

これまで、非極性高分子フィルムに、極性基をもつ構造単位を導入する方法としては、所定の極性基をもつ単量体をグラフト反応させる方法が知られている。このグラフト反応は、通常、液体単量体又は気体単量体を基体フィルムと接触させ、放射線照射することによって行われているが、ラ



ジカル反応の特徴として酸素の存在により反応が著しく阻害されるため、空気中ではグラフト反応が進行しないか、進行したとしても極めて低い効率になるのを免れない。したがって、使用する単量体を脱気した上、真空下又は不活性気体雰囲気中で反応させることが必要であり、複雑な装置、はん雑な操作を用いなければならないため、工業的に実施するには不適當であつた。

本発明者らは、このようなグラフト反応を用いる極性高分子フィルム製造方法における欠点を克服し、簡単な手段で容易に目的を達成しうる方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、無水マレイン酸、マレイン酸イミドなどの単量体の昇華性を利用してこれを非極性高分子フィルムに収着させたのち、これに太陽光、紫外線のような活性光を照射させ、さらに加水分解を施すことにより容易に極性基を導入しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、非極性高分子フィルムに、無水マレイン酸、マレイン酸イミド及びその誘導

- 3 -



体構造を維持したままの昇華性固体単量体を所定のフィルムにグラフトさせる処理を行つたのち、加水分解する手段がとられる。

本発明方法においては、前記の昇華性固体単量体を単独で用いる必要はなく、他の単量体と組み合わせることもできる。

また、本発明方法において、所定の単量体蒸気を取着した非極性高分子フィルムに照射する活性光は、太陽光のような自然光でもよいし、またけい光灯、キセノン灯などの人工的なものでもよい。

本発明方法を好適に実施するには、前記した非極性高分子フィルムを、好ましくは適当なスペース例えば薄紙又は金網とともに巻き込んで真空容器内に装入する。他方、昇華性固体単量体は、適当な開放容器に入れ、やはり同じ真空容器内に置く。

次に、真空容器を閉じ、 10^{-5} mm Hg程度の真空度になるまで排気し、そのまま室温又は高めた温度において、数時間ないし数10時間放置し、単量体蒸気を十分に非極性フィルムに収着させる。

- 5 -



特開昭55-102639(2)

体の中から選ばれた昇華性固体単量体を昇華により収着させ、活性光で照射したのち、加水分解処理することを特徴とする極性高分子フィルムの製造方法を提供するものである。

本発明方法において用いられる非極性高分子フィルムとしては、例えば高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、エチルセルロースなどのフィルムがある。

次に、これらに収着させる昇華性固体単量体としては、無水マレイン酸、マレイン酸イミド、アルキル置換マレイン酸イミド例えばメチルマレイン酸イミド、エチルマレイン酸イミドなどが用いられるが、特に昇華圧が高く、かつ前記非極性高分子フィルムにある程度親和性を有するものが好ましい。これらの単量体は、一般に加水分解前の方が加水分解後よりも極性が小さいため、加水分解しない単量体は、より容易にフィルムに収着する。したがって、本発明方法においては、まず環

- 4 -



この際、時間及び温度を制御することにより、使用目的に応じて単量体層厚及び収着量を調節する。

次いで、フィルムを取り出し、広げた状態で太陽光又は紫外線に露光する。太陽光による場合は、1日分の日照時間で十分にその目的を達成することができ。

活性光での照射処理が終了したのち、得られたフィルムを、ベンゼン、メタノール、水などの溶剤に浸せきして未反応の単量体を洗浄除去する。次いでこのフィルムを加温した濃厚アルカリ溶液例えばナトリウムメタラートのメタノール溶液に浸せきし、ゆるやかにかきまぜる。この際の処理温度、処理時間は、所望の加水分解度、あるいは反応到達深度すなわち表面だけ加水分解するか、内部まで加水分解するかによつて左右されるが、表面の変性だけに止める場合は、室温で短時間浸せきするだけで十分である。

このようにして、例えばエチルマレイン酸イミドをグラフト重合させたエチレン-酢酸ビニル共重合体フィルムには、 $-N-$ のほか $-OH$ 、

O_2H_5

- 6 -



-COOH、-CONHO₂H₅などが存在することが、赤外線吸収スペクトルなどによつて確認されている。

本発明方法において、開放系でのグラフト反応が可能なのは、昇華性固体単量体を用いたためであつて、これによりフィルムに収着された固体単量体は容易に脱着することがなく、照射が終了するまでフィルムとの接触を維持することができ、また収着した固体単量体と非極性高分子フィルムを構成する高分子との間で固溶体を形成するため、固体のままの場合よりも著しく重合速度を大きくするという利点を生じる。さらに、前記の固溶体となつた単量体は、酸素による重合阻害を受けないので、空气中で反応を進行させることができるという利点もある。このように、昇華性固体単量体は、通常の液体又は気体単量体を用いた場合とは全く異なつたグラフト重合挙動を示すのである。

本発明方法により得られる極性高分子フィルムは、基体として十分な強度をもつ汎用高分子フィ



- 7 -

ツヤ鉄板の上に張りつけ、鉄板を太陽に面した30℃の恒温水を循環させた箱型恒温槽の平板部に密着させ、6時間太陽光照射を行つた。太陽光の集積照射紫外線量は、UV 25 D フィルターを上面に装着したセレン光電池(500オーム抵抗並列)からの電圧を記録しその面積から計算したところ約300 erg/cm²であつた。照射後ただちにメタノールに浸せきして一夜放置したのち、さらに数回メタノールを用いて洗浄風乾して真空乾燥を行つた結果、グラフト率はもとのフィルム重量に対し4.61%で、未反応の単量体は収着量の18.5%であつた。このグラフトフィルム(8cm×8cm)0.695gを約100mlの2.8%ナトリウムメテラートのメタノール溶液に浸し、40℃でときどきかきまぜながら2時間保ち、次いでメタノール、希塩酸及び水でよく洗浄し乾燥したところ、わずかに褐色を帯びたフィルム0.682gが得られた。加水分解による重量減少はグラフトフィルムの1.9%であつた。このフィルムの二、三の物性をもとのフィルムと比較して第1表に示す。

- 9 -



フィルムを用いることができるので、金属イオンの捕集用材料、高バリアー性隔膜などに利用しうるほか、低帯電性フィルム、不溶不融性フィルム、高接着性フィルムなどとしても好適である。

次に実施例によつて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

酢酸ビニル(VAc)含有量19%のエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)フィルム3.961g(たて14.2cm、よこ24.5cm、厚さ0.090mm)を薄紙とともに巻き、再結晶、昇華により精製したエチルマレイン酸イミド結晶約0.2gを底部に入れた直径3cmの真空コック付すり合せ試験管中に入れる。試験管を真空系に接続し上部のコックを経て十分排気して10⁻⁴mmHg以下に到らせたのちコックを閉じ、そのまま暗所で約100時間40℃に保つ。収着率はもとのフィルムの5.65%であつた。フィルムを取出し薄い低密度ポリエチレン製の袋に延ばして入れて空気を押出し、袋の開口部、下部、側部をたて30cm、よこ25cmのクロムノ



- 8 -

第 1 表

性 質	単 位	加水分解 グラフト EVA フィルム	グラフト EVA フィルム	EVA フィルム
引張強さ	Kgf/cm ²	270	320	270
伸 び	%	740	940	960
透湿度	g/m ² ・24 hr	7.6	17	17
水に対する 膨潤度	% (4時間浸漬)	2.28	0.14	0.10

実施例2

実施例1と同様な操作を他の系について行つた結果を第2表に示す。

- 10 -



第 2 表

試料 番号	フイルム	モノマー	照射光量 (erg/cm^2)	モノマー 収縮率(%)	グラフト率 (%)	加水分解後の 見掛け上の変化
1	低密度ポリ エチレン	エチル マレイミド	240	1.40	0.88	変化なし
2	EVA (19%VAc)	マレイン酸	600	1.63	0.72	変化なし
3	"	エチル マレイミド	600	7.03	5.22	微褐色に着色
4	"	メチル マレイミド	330	1.29	0.61	変化なし

